

低熱膨張性ポリイミドの合成と電子材料への応用

著者	沼田 俊一
号	1040
発行年	1988
URL	http://hdl.handle.net/10097/11973

氏 名	沼 田 俊 一
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年 2 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 4 5 年 3 月 東北大学工学部応用化学科卒業
学 位 論 文 題 目	低熱膨張性ポリイミドの合成と電子材料への応用
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 松田 実 東北大学教授 天野 杲 東北大学教授 小林 四郎

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 研究の背景と目的

半導体は日本の産業の米と言われており、これを含めエレクトロニクス産業は今や日本の基幹産業となっている。更にこのエレクトロニクス産業を発展させるにはプロセス技術の進歩だけでは不十分であり、技術革新の真の原動力は材料の革新にあると言っても過言ではない。本報告に於いて、エレクトロニクス、特に半導体用絶縁薄膜として、どのような特性を持つものが望ましいか検討し、その分子設計を行った。

すなわち、高信頼度の微細配線用の絶縁薄膜として、配線段差の平坦化や製造プロセスの合理化などの点から無機膜よりも有機膜の方が発展が期待されることを指摘した。有機絶縁薄膜に於ける最大の問題点は、吸湿雰囲気での配線材（A1）の腐食であり、その改良策として透湿率や吸湿率を低減する方法や、殆ど透湿しない無機膜を積層する方式など幾つか提案した。その中でポリイミド膜上に無機膜を積層する新規な構造が長期の耐湿信頼性の点で期待できる。そこで、これらの有機-無機材料を積層しても熱応力が生じないよう、熱膨張係数が無機膜並に小さい有機薄膜の開発を行うことにした。

これまで塗膜として使用できるもので熱膨張係数の小さいポリマーは全く知られていない。しかし、繊維状のものではごく僅かな例が知られている。それらの熱膨張係数が小さい理由を考察し、ポリイミドにおいても化学構造を工夫し、棒状構造にすれば低熱膨張性になるのではないかと予測した。そして、「有機物は金属やセラミックスに較べて熱膨張係数が大きい」というこれまでの常識を破る新有機薄膜材料の開発に挑戦することにした。

第2章 棒状構造を有するポリイミドのキャラクテリゼーション

21種類の芳香族ジアミンと、3種類のテトラカルボン酸二無水物から、棒状構造になると考えられるポリイミドだけでなく種々のポリイミドを合成した。ポリイミドの合成方法については、モノマーの化学構造を変えるだけで、反応条件等については従来の方法が適用できた。芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応生成物と、それを加熱反応させて得られるポリマーが、それぞれポリイミドの前駆体であるホリアミック酸とポリイミドであることを赤外吸収スペクトルから確認した。ポリイミドフィルムのX線解析により、ポリイミドの化学構造と結晶性との関連性を検討した。

ホリアミック酸を加熱してイミド化させる過程での閉環反応を、この反応で副生する水分による重量減少率から追跡し、その支配因子について解析した。その結果、イミド化反応は反応温度 \approx ポリマーのガラス転位温度(T_g)の条件で進行するため、イミド化を完結させるには生成するポリイミドの T_g 以上に加熱する必要があることを明らかにした。

第3章 棒状構造を有するポリイミドの熱膨張挙動

合成して得た種々の化学構造のポリイミドフィルムの熱膨張係数を測定し、熱膨張係数との関連性の検討を行った。その結果、第1章での予想通り、直線状のコンフォメーションを有するジアミンとテトラカルボン酸二無水物との組合せのときに、即ちポリイミドとしても直線状になる場合に熱膨張係数が小さくなることを明らかにした。

また、低熱膨張性ポリイミドの場合でも、前駆体であるホリアミック酸ではジグザグ構造のため低熱膨張性でなく、イミド化する課程で直線構造が形成され熱膨張係数が低下して行くことから、棒状構造が低熱膨張性の要因であることを証明した。

さらに、棒状構造を有するポリイミド分子鎖は、配向性が強く、加熱イミド化の過程でフィルムを鉄棒に固定すると、フィルム自信のイミド化あるいは溶剤の揮発による収縮によって僅かに延伸され、この延伸配向によってポリイミドフィルムの熱膨張係数はより小さくなった。荷重を掛けながらイミド化すると、容易に一軸延伸され、延伸方向には一段と熱膨張係数が小さくなり、負の熱膨張係数を示すことを明らかにした。しかし、その直角方向にはかなり大きな熱膨張係数と小さな弾性率を示した。

熱膨張係数が異なるポリマーを共重合することにより、熱膨張係数を自由に制御できることを明らかにした。熱膨張係数を小さくしようとした目的は、塗膜の熱応力の低減である。シリコンウェハと金属箔に塗布して熱応力を測定した結果、予想通り熱応力が非常に小さくなっていることを確認した。

第4章 低熱膨張性の発現機構

低熱膨張性の発現機構について考察した。低熱膨張性の要因としては、第1章での予測に従って、結晶性や分子鎖の自由体積分率といった分子間凝集力の観点と、分子鎖の低熱膨張性、剛直分子鎖による熱膨張の阻止効果など分子鎖自体と特性の観点から検討を行った。その結果、低熱膨張性ポ

リイミドの多くは結晶性であるが、ベンゼン環に多くのメチル基などの置換基を導入した棒状ポリイミドは低熱膨張性であるにも拘らず非晶性であり、高熱膨張性ポリイミドにも結晶質のものもある。このことから、結晶性は直接的な関連性はないと判断した。

熱膨張は分子鎖の間隔が広がること、すなわち自由体積分率が小さくなったこともその要因として考えられる。この観点から、自由体積分率を求める代わりに、ポリイミドフィルムの密度から分子鎖のパッキング係数を求めて、熱膨張係数との関連性を検討した。その結果、全体的にはパッキング係数の大きい方が熱膨張係数が小さくなる傾向が見られたが、分子鎖にメチル基を導入して分子鎖間隔を広げたポリイミドの場合、パッキング係数は小さくなったにも拘らず熱膨張係数は小さい値を維持していた。この結果は、パッキング係数と熱膨張係数との間にも直接的な関連性がないことを示唆するものである。

一軸延伸したフィルムの物性から分子鎖方向ならびにその直角方向の熱膨張係数と弾性率を検討した結果、これらの低熱膨張性ポリイミドは分子鎖方向に負の熱膨張係数と非常に高い弾性率を有し、直角方向には一般の高分子と同程度の比較的大きな熱膨張係数と小さな弾性率を有することが分かった。これらのデータからも、分子間凝集力が低熱膨張性の直接的要因でないことは明らかである。また、種々のポリイミドフィルムの弾性率と熱膨張係数との間には大まかな相関性が認められた。しかし、分子骨格が若干曲がりかつ中程度に低熱膨張性になった。これらの結果から、低熱膨張性の発現には、分子鎖が直線に近いことが不可欠であり、分子鎖の剛直性はあまり影響していないことが判った。すなわち、分子鎖の間隔が広がることによって起きる熱膨張を、それと交差する分子鎖方向に非常に小さい熱膨張係数に有する棒状分子鎖が、互いに阻止し合ったことにより、フィルムあるいは塗膜の低熱膨張性が発現したと推定される。

第5章 低熱膨張性ポリイミドの諸特性

低熱膨張性ポリイミドの熱分解特性、ガラス転位温度、透湿性、吸湿性、並びに機械特性など諸特性と化学構造との関連性について検討した。その結果、低熱膨張性ポリイミドは、単に熱膨張係数が小さいだけでなく次のような多くの物性上の特長を有していることを明らかにした。アルキル基を持っていない低熱膨張性ポリイミドは、結合解離エネルギーが大きな結合によってのみ構成されているため、耐熱性ホポリマーの中でもトップクラスの耐熱性を有している。

また、不活性ガス中での熱分解反応の活性化エネルギーが、ポリイミド分子鎖中で最も弱い結合の結合解離エネルギーとほぼ一致したことから、熱分解反応がその結合のラジカル解裂が律速段階であることを推定した。

低熱膨張性ポリイミドは、分子骨格が剛直なため T_g が高く、非常に高い弾性率を有する。一般に高弾性率のポリマーは脆い性質があり、ほぼ直線状の分子構造を有するPMDAからの低熱膨張性ポリイミドは、すべて非常に脆い性質を有する。しかし、若干折れ曲がった分子構造を有するビフェニルテトラカルボン酸からの低熱膨張性ポリイミドは、従来のポリイミドと比べ、同程度の破断伸びと数倍の強度を有し、非常にタフな材料である。

低熱膨張性ポリイミドは、分子鎖のパッキング係数が大きいために、透湿係数が数十分の1と非

常に小さい性質を有している。吸湿率は、大まかに見て水との親和性（水とポリイミドとのSP値の差）と相関性があるが、低熱膨張性ポリイミドの場合、この相関性から予測される値よりもかなり小さい。

第6章 低熱膨張性ポリイミドの電子材料への応用

低熱膨張性ポリイミドの電子材料への応用研究について述べた、先ず、実際に応用するために種々の用途での要求特性を明確にし、接着性や、エッチング加工性のためのモディフィケーションを行った。

引き続いて、本研究の第一の目的であるVLSI多層配線用絶縁薄膜としての応用研究を行った。低熱膨張性ポリイミドとプラズマCVD法によるSiO₂膜の積層絶縁膜を用いた半導体装置は、ポリイミド膜の特長である平坦性と耐湿信頼度の兼備した非常に優れたものであることを確認した。

この他に、メモリ阻止用 α 線遮蔽膜と接着材レスのフレキシブルプリント基板の用途においても極めて有用であり、高密度モジュール基板、垂直磁化方式磁気ディスク、歪ゲージ等の用途にも広い展開が期待できることを明らかにした。

第7章 総 括

本章では本研究で得られた結果を総括した。結論は次の通りである。

- (1) 種々の棒状のポリイミドを合成し熱膨張係数を測定した結果、それらは予想通り一般の高分子材料の常識を破る非常に熱膨張係数の小さい材料であることを明らかにした。
- (2) 低熱膨張性の発現要因は、ポリマーの結晶性、自由体積分率が小さいことや分子鎖が剛直なことによるのではなく、分子鎖の間隔が広がることによって起きる熱膨張を、それと交差する分子鎖方向に非常に小さい熱膨張係数を有する直線状の分子鎖が、互いに阻止しあうことによると推定した。
- (3) 低熱膨張性ポリイミドは、共重合などにより熱膨張係数を容易に制御でき、耐熱性、機械特性、透湿率などの点でも優れた特性を有する。
- (4) VLSI用絶縁膜やフレキシブルプリント基板などへ応用し、高性能なものが得られることを確認した。

審 査 結 果 の 要 旨

有機高分子材料は無機材料に比較して熱膨張係数がかなり大きく、両者を積層して用いると熱応力が生じ、亀裂や剥離の原因となる。著者は、大規模集積回路などの半導体素子の配線用有機絶縁膜にもちいられているポリイミドの化学構造と熱膨張性の関係を詳細に検討し、熱膨張係数を小さくするには棒状構造のポリイミドを設計すればよいという結論を得、合成し評価した。本論文はその研究成果をまとめたもので、全編7章より成る。

第1章は序論であり、構造設計の指針を述べている。

第2章では、21種類の芳香族ジアミンと3種類のテトラカルボン酸二無水物からポリアミック酸を経由する二段合成法によりポリイミドを合成し、イミド化反応を考察した結果について述べている。

第3章では、前章で合成したポリイミドの中で棒状構造を有するポリイミドの熱膨張性(α)は SiO_2 、 SiC 、アルミナなどの無機材料の α と同程度小さく、構造設計を裏付ける結果を得たこと、及び α はジアミン類を2種以上用いることによって調節が可能であったことについて述べている。これらは極めて貴重な成果である。

第4章では、低熱膨張性の発現機構について考察を行っている。結晶化度の異なるポリイミドをジアミンの構造を変えて合成しているが α と結晶性の間に相関は認められず、また、ポリイミド鎖のバックギング係数も α と無関係であった。これらのことにより、 α の小さいものが得られる理由として、棒状ポリイミドは分子鎖方向には α が非常に小さく、この分子鎖が交差し合って分子鎖間の熱膨張を抑制しているためであると考察している。

第5章では、物性などの諸性質について述べている。耐熱性はアルキル基を有しないポリイミドが特に良く、ガラス転位温度は分子鎖の剛直性を反映して高く、また、吸湿率は最低0.8%であり、合成したポリイミドの構造とこれらの特性を関係付けている。

第6章では、電子材料として応用した実験結果について述べている。プラズマCVD法で作成した SiO_2 膜への積層は非常に平坦で耐湿信頼度の高いポリイミド膜を与え、また、銅箔とポリイミドの熱膨張係数を合致させることにより銅箔上に接着剤を用いないフレキシブルプリント基板の作成にも成功している。これらは実用上意義深いものといえる。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、化学構造と熱膨張性の関係に着目してポリイミドを設計し、低熱膨張性で電子材料としての特性を有するポリイミドを得たもので、高分子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。